## BEST AVAILABLE COPY

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-089477

(43)Date of publication of application: 31.03.2000

(51)Int.CI.

G03F 7/40 G03F 7/039 H01L 21/027

(21)Application number: 10-257744

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing:

11.09.1998

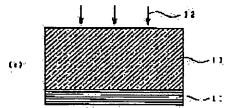
(72)Inventor: KONDO KENJI

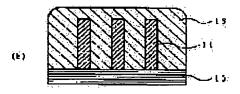
#### (54) RESIST PATTERN FORMING METHOD

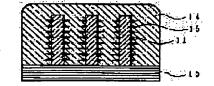
#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase strength of a resist pattern in a resist process using a chemically amplifying resist by carrying out a treatment with an aq. crosslinking agent soln. using a crosslinking agent after development and by heating the resist during the treatment so as to allow the thermal crosslinking agent to permeate through the resist pattern and to cause thermal crosslinking reaction in the resist, and therefore, to prevent falling or bending of the resist pattern due to surface tension of a rinsing liquid, and to form a good resist pattern.

SOLUTION: In this resist pattern forming method by which a resist 11 is exposed and developed, then the developer 13 is removed and dried, the resist is treated with a crosslinking aq. soln. without rinsing after development, while heated during the treatment. By heating, the thermal crosslinking reaction is caused in the resist. In the method, the crosslinking agent is preferably hexamethylol melamine.







#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

11.09.1998

(e)

[Date of sending the examiner's decision of

18.04.2000

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

#### [Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the resist pattern characterized by performing bridge formation material water-solution processing in the formation approach of the resist pattern dried while carrying out the rinse of the developer, without performing said rinse processing after development, and heating during processing after exposing a resist and developing this resist.

[Claim 2] The formation approach of the resist pattern according to claim 1 characterized by causing heat crosslinking reaction to said resist by said thing [ heating ].

[Claim 3] Said bridge formation material is the formation approach of the resist pattern according to claim 1 or 2 characterized by using an epoxy compound.

[Claim 4] Said bridge formation material is the formation approach of the resist pattern according to claim 1 or 2 characterized by using a hexa methylol melamine.

[Claim 5] The formation approach of the resist pattern characterized by including the 1st process which develops said resist, the 2nd process which performs bridge formation material water—solution processing, without performing rinse processing after development, and the 3rd process which performs rinse processing and desiccation in the formation approach of the resist pattern using a chemistry magnification mold resist.

[Claim 6] The formation approach of the resist pattern according to claim 5 characterized by heating bridge formation material at said 2nd process.

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the formation approach of the resist pattern which prevented \*\*\*\* of a resist pattern with respect to the formation approach of a resist pattern. [0002]

[Description of the Prior Art] The resist ingredient which are high sensitivity and high definition and is excellent in dry etching resistance is demanded with high integration of a semiconductor integrated circuit (LSI) in recent years. The exposure light source follows the photoresist which used as the base current and the novolak resin currently used widely on becoming short wavelength from i line (365nm) to KrF excimer laser (248nm), light transmission nature poses a problem, and use is difficult. For the reason, the chemistry magnification mold resist using catalytic reaction attracts attention, and application in a process is considered wholeheartedly. Moreover, the chemistry magnification mold resist is promising also as a resist ingredient of lithography, such as not only far ultraviolet rays but an electron ray, and an X-ray. [0003] A chemistry magnification mold resist consists of base resin and an acid generator (PAG), and, in the case of 3 component system, the dissolution inhibitor, the cross linking agent, etc. are contained. A chemistry magnification mold resist makes the matter (an acid or base) which has a catalysis by photochemical reaction generate, and makes the functional group or organic-functions matter in this matter and a macromolecule react into after [ exposure ] BEKU (PEB:post-exposure baking) performed succeedingly. The physical-properties reaction discovered with this reaction is used, and a resist pattern is formed.

[0004] The example of a reaction of a typical chemistry magnification mold resist is shown in <u>drawing 5</u> R> 5. The acid generated from the acid generator (PAG) by exposure as shown in <u>drawing 5</u> (a) can be committed as a catalyst, even after it causes the reaction from which one tertiary butoxycarbonyl (t-BOC:t-butoxycarbonyl) radical shown in <u>drawing 5</u> (b) is desorbed, it can exist as an acid, and it can make many reactions cause. In order to dissolve the generated polyhydroxy styrene in an alkali developer, the resist pattern of a positive type is obtained.

[0005] Although, as for an acid generating reaction, only a maximum of one reaction occurs according to an operation of one photon, since it can contribute to many reactions, by the t-BOC decomposition reaction, one acid is called the chemistry magnification reaction. The conventional resist process using these resists is shown in <u>drawing 3</u> and 4. First, in order to make the front face of the semi-conductor substrate 10 into hydrophobicity, silane coupling agents, such as hexamethyldisilazane (HMDS) with high vapor pressure, perform surface treatment.

[0006] Next, a resist 11 is applied on the semi-conductor substrate 10 using the rotation applying method. Since many solvents remain in the resist 11 in the condition of having applied and membranous free volume is greatly inferior to precision, the dissolution rate to a developer is in an unstable large and condition. For this reason, it prebakes, after applying a resist 11 in order to also raise adhesion with the semi-conductor substrate 10 and to stabilize a resist property further at the same time it volatilizes the residual solvent in a resist 11 with heat energy.

[0007] Next, as shown in drawing 3 (a), it exposes with the equipment using the exposure light 12, such as ultraviolet rays, and an electron ray or an X-ray. Then, the acid which gave heat energy and was produced in resist 11 film by exposure is made to react as a catalyst by BEKU (PEB) after exposure. If a resist 11 is

a negative mold and this acid catalyzed reaction is crosslinking reaction and a positive type, it will usually turn into a decomposition reaction of a dissolution suppression part.

[0008] Next, as shown in <u>drawing 3</u> (b), negatives are developed by piling the developer 13 using organic alkali water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), on the semi-conductor substrate 10, and standing it still. By this, ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, etc. are absorbed, a garbage is eluted using the difference of the dissolution rate to the developer 13 of a resist 11 which changed chemically, and a resist pattern 11 can be formed.

[0009] the role which the rinse process (refer to <u>drawing 3</u> (c)) performed by continuing after this development washes [ role ] the developer 13 in a resist 11 by the rinse 14, and stops the development lytic reaction of a resist 11 — \*\*\*\* — it is. As for the rinse 14 used here, pure water is usually used. Finally the developer 13 and rinse 14 which remained on the inside of a resist 11 or a front face are volatilized and removed, and postbake is performed among 100 degrees C — 140 degrees C for the improvement in resistance as an etching mask pattern, adhesive strengthening with a substrate interface, etc.

[0010] However, a detailed pattern as shown after this rinse process at drawing 4 (b) falls, and \*\*\*\*\*\*\*\* occurs recently. Depending on the height of a resist pattern 11 and the ratio of line breadth, i.e., an aspect ratio, in the case of a 0.2-micrometer Rhine & tooth space, if an aspect ratio exceeds 5, a resist pattern will fall and \*\*\*\*\*\*\* will generate this phenomenon. Furthermore, if a pattern becomes detailed, a resist pattern 11 will break down also from a smaller aspect ratio, and \*\*\*\*\*\* will occur. Moreover, since the failure by the pattern is not dependent on the exposure method of the class of resist 11, or lithography and happens in any case, it poses a serious and serious problem as detailed—ization progresses.

[0011] This resist pattern 11 falls, and since surface tension 17 occurred [ the rinse 14 which remains between resist patterns 11 as shown in <u>drawing 4</u> (a) ] between resist patterns 11 at the time of rinse desiccation, the cause of \*\*\*\*\*\*\* takes place.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the resist process the purpose of this invention improves the fault of the above-mentioned conventional technique, and using the chemistry magnification mold resist especially A heat cross linking agent is made to permeate into a resist pattern by making cross linking agent water-solution processing in which the cross linking agent was used after development heat during deed processing. Heat crosslinking reaction is caused in a resist, the reinforcement of a resist pattern is raised, the resist pattern by the surface tension of a rinse falls, \*\*\*\*\*\*\* etc. is prevented, and the formation approach of the new resist pattern which forms a good resist pattern is offered.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Fundamentally, this invention adopts a technical configuration which was indicated below in order to attain the above-mentioned purpose. Namely, the 1st mode of the formation approach of the resist pattern concerning this invention In the formation approach of the resist pattern dried while carrying out the rinse of the developer after exposing a resist and developing this resist It is what is characterized by performing bridge formation material water-solution processing, without performing said rinse processing after development, and heating during processing. Moreover, the 2nd mode It is what is characterized by causing heat crosslinking reaction to said resist by said thing [ heating ]. Moreover, the 3rd mode It is what is characterized by using an epoxy compound for said bridge formation material. Moreover, the 4th mode It is what is characterized by using a hexa methylol melamine for said bridge formation material, Moreover, the 5th mode In the formation approach of the resist pattern using a chemistry magnification mold resist, it is characterized by including the 1st process which develops said resist, the 2nd process which performs bridge formation material water-solution processing, without performing rinse processing after development, and the 3rd process which performs rinse processing and desiccation.

[0014] Moreover, the 6th mode is characterized by heating bridge formation material at said 2nd process. [0015]

[Embodiment of the Invention] In the resist process which used the chemistry magnification mold resist 11, without performing rinse processing after development, the formation approach of the resist pattern concerning this invention is heated during processing while it performs cross linking agent water—solution processing using a cross linking agent 15, and it is in the resist pattern formation approach of finally performing rinse processing and desiccation.

[0016] The resist pattern formation approach of this invention is shown in <u>drawing 1</u> and <u>drawing 2</u>. By making a cross linking agent 15 permeate into a resist pattern 11, and heating, the resist pattern formation approach of this invention causes heat crosslinking reaction in a resist 11, and raises the reinforcement of a resist pattern 11. Therefore, the resist pattern 11 by the surface tension 17 of the rinse 14 generated at the time of rinse desiccation can fall, \*\*\*\*\*\*\* etc. can be prevented, and the good resist pattern 11 can be formed. Moreover, formation of the high resist pattern 11 of an aspect ratio also becomes possible. [0017]

[Example] Below, the example of the formation approach of the resist pattern concerning this invention is explained at a detail, referring to a drawing.

(The 1st example) <u>Drawing 1</u> is drawing showing the structure of the example of the formation approach of the resist pattern concerning this invention, after exposing a resist 11 and developing this resist 11, in these drawings, bridge—formation material water—solution processing performs, without performing said rinse processing after development, and the formation approach of the resist pattern heated during processing is shown in them in the formation approach of the resist pattern dried while carrying out the rinse of the developer 13.

[0018] Below, this invention is explained further at a detail. In order first to make the front face of the semi-conductor substrate 10 into hydrophobicity, silane coupling agents, such as hexamethyldisilazane (HMDS) with high vapor pressure, perform surface treatment. Next, a resist 11 is applied on the semi-conductor substrate 10 using the rotation applying method. Since many solvents remain in the resist 11 in the condition of having applied and membranous free volume is greatly inferior to precision, the dissolution rate to a developer is in an unstable large and condition. For this reason, after applying a resist in order to also raise adhesion with the semi-conductor substrate 10 and to stabilize a resist property further at the same time it volatilizes the residual solvent in a resist 11 with heat energy, it prebakes between 90 degrees C and 110 degrees C.

[0019] Next, as shown in <u>drawing 1</u> (a), it exposes with the equipment using the exposure light 12, such as ultraviolet rays, and an electron ray or an X-ray. Then, the acid which gave heat energy and was produced in resist 11 film by exposure is made to react as a catalyst by performing BEKU (PEB) after exposure between 90 degrees C and 120 degrees C. Next, as shown in <u>drawing 1</u> (b), the developer 13 which made 2.38wt(s)% organic alkali water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), is piled on the semi-conductor substrate 10, and negatives are developed by standing it still for 60 – 120 seconds. By this, ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, etc. are absorbed, a garbage is eluted using the difference of the dissolution rate to the developer 13 of a resist 11 which changed chemically, and a resist pattern 11 is formed.

[0020] Next, without performing rinse processing, as shown in <u>drawing 1</u> (c), pile the cross linking agent water solution 16 using the epoxy compound as a cross linking agent 15 on the semi-conductor substrate 10, and it is made to stand it still 120 seconds or more, and heat-treats above 70 degrees C - 90 degrees C to coincidence. Thereby, when a cross linking agent 15 gives penetration and heat energy into a resist 11, heat crosslinking reaction can occur in a resist 11, the base resin in a resist 11 can be made to be able to construct a bridge, and the reinforcement of a resist pattern 11 can be raised.

[0021] Then, as shown in <u>drawing 2</u> (a), the cross linking agent water solution 16 in a resist 11 is washed and dried by the rinse 14 using pure water. Then, since the reinforcement of a resist pattern 11 is increasing even if the surface tension 17 of the rinse 14 which remains between resist patterns 11 at the time of rinse desiccation occurs, as shown in <u>drawing 2</u> (b), a resist pattern 11 falls and \*\*\*\*\*\* etc. does not happen.

[0022] Finally a developer 13, a rinse 14, etc. which remained on the inside of a resist 11 or a front face are volatilized and removed, and postbake is performed among 100 degrees C – 140 degrees C for the improvement in resistance as an etching mask pattern, adhesive strengthening with a substrate interface, etc. Thereby, the good resist pattern 11 is obtained like <u>drawing 2</u> (c). Moreover, the resist pattern 11 with a high aspect ratio can be obtained similarly.

[0023] (The 2nd example) Next, the 2nd example of this invention is explained. First, like the 1st example, after performing surface preparation of the semi-conductor substrate 10, spreading of a resist 11, and prebaking, exposure and development are performed and a resist pattern 11 is formed.

[0024] Next, pile the cross linking agent water solution 16 using the hexa methylol melamine as a cross linking agent 15 on the semi-conductor substrate 11, and it is made to stand it still 120 seconds or more,

and heat-treats above 130 degrees C to coincidence. Thereby, like said example, when a cross linking agent 15 gives penetration and heat energy into a resist 11, heat crosslinking reaction can occur in a resist 11, the base resin in a resist 11 can be made to be able to construct a bridge, and the reinforcement of a resist pattern 11 can be raised.

[0025] Then, the good resist pattern 11 is obtained like said example by performing rinse 14 processing and desiccation and finally performing postbake. Moreover, the resist pattern 11 with a high aspect ratio can also be obtained.

[0026]

[Effect of the Invention] Since the formation approach of the resist pattern concerning this invention was constituted so that cross linking agent water-solution processing might be performed without performing rinse processing after development, a cross linking agent might be made to permeate into a resist by making it heat during processing and heat crosslinking reaction might be caused, the reinforcement of the resist pattern using a chemistry magnification mold resist can be raised, consequently a resist pattern falls, and \*\*\*\*\*\*\* does not happen.

[0027] Moreover, formation of the high resist pattern of an aspect ratio also becomes possible.

[Translation done.]

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-89477 (P2000-89477A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
G03F	7/40	501	G03F 7	/40	501	2H025
		502			502	2H096
	7/039	601	7	//039	601	5 F O 4 6
H01L	21/027		H01L 21	/30	570	

請求項の数6 OL (全 6 頁) 審査請求 有

(21)出願番号	<b>特願平10-257744</b>	(71)出願人	000004237		
	!	•	日本電気株式会社		
(22)出願日	平成10年9月11日(1998.9.11)		東京都港区芝五丁目7番1号		
		(72)発明者	発明者 近藤 研二		
			東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株	
			式会社内		
		(74)代理人	100070530		
			弁理士 畑 秦之		

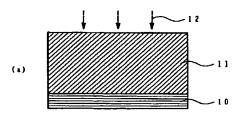
最終頁に続く

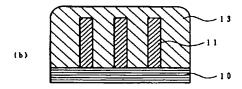
#### (54) 【発明の名称】 レジストパターンの形成方法

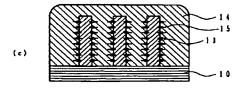
#### (57)【要約】

【課題】 化学増幅型レジストを用いたレジストプロセ スにおいて、現像後に架橋剤を用いた架橋剤水溶液処理 を行い処理中に加熱させることによりレジストパターン 中に熱架橋剤を浸透させ、レジスト中で熱架橋反応を起 としてレジストパターンの強度を高め、リンス液の表面 張力によるレジストパターンの倒れや曲がりなどを防止 し、良好なレジストパターンを形成するレジストパター ンの形成方法を提供する。

【解決手段】 レジスト11を露光し、とのレジスト1 1を現像した後、現像液13をリンスすると共に乾燥さ せるレジストパターンの形成方法において、前記現像後 リンス処理を行うことなく架橋材水溶液処理を行い、処 理中加熱することを特徴とする。







#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジストを露光し、このレジストを現像 した後、現像液をリンスすると共に乾燥させるレジスト パターンの形成方法において、

前記現像後リンス処理を行うことなく架橋材水溶液処理 を行い、処理中加熱することを特徴とするレジストパタ ーンの形成方法。

【請求項2】 前記加熱するととで、前記レジストに熱 架橋反応をおとすととを特徴とする請求項 1 記載のレジ ストパターンの形成方法。

【請求項3】 前記架橋材は、エポキシ化合物を用いた ものであることを特徴とする請求項1又は2記載のレジ ストパターンの形成方法。

【請求項4】 前記架橋材は、ヘキサメチロールメラミ ンを用いたものであることを特徴とする請求項1又は2 記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項5】 化学増幅型レジストを用いたレジストパ ターンの形成方法において、

前記レジストを現像する第1の工程と、

現像後リンス処理を行うことなく架橋材水溶液処理を行 20 って表面処理を行う。 う第2の工程と、

リンス処理及び乾燥を行う第3の工程と、

を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。 【請求項6】 前記第2の工程では、架橋材を加熱する ことを特徴とする請求項5記載のレジストパターンの形 成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストパターン の形成方法に係わり、特に、レジストパターンの倒れを 30 防止したレジストパターンの形成方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年の半導体集積回路(LSI)の高集 積化に伴い、髙感度、髙解像性で且つドライエッチング 耐性に優れているレジスト材料が要求されている。現 在、広く使用されているノボラック樹脂をベースとした フォトレジストは、露光光源が i 線(365 n m)から KrFエキシマレーザ (248nm) へと短波長になる に伴い、光透過性が問題となり使用が困難になってい る。その為、触媒反応を利用した化学増幅型レジストが 40 注目され、プロセスへの適用が鋭意検討されている。ま た、化学増幅型レジストは、遠紫外線のみならず、電子 線やX線等のリソグラフィーのレジスト材料としても有 望である。

【0003】化学増幅型レジストは、ベース樹脂と酸発 生剤 (PAG) からなり、3成分系の場合は溶解阻害剤 や架橋剤などが含まれている。化学増幅型レジストは、 光化学反応により触媒作用のある物質(酸あるいは塩 基)を生成させ、引き続き行う露光後ベーク(PEB:

物質と高分子中の官能基あるいは官能物質とを反応させ る。との反応に伴い発現する物性反応を利用しレジスト パターンの形成を行う。

【0004】代表的な化学増幅型レジストの反応例を図 5に示す。図5 (a) に示すように露光により酸発生剤 (PAG) から発生した酸は触媒として働き、図5

(b) に示す1つのターシャリーブトキシカルボニル

(t-BOC: t-butoxycarbonyl)基 を脱離させる反応を起とした後も酸として存在し、多く 10 の反応を起こさせることができる。生成したポリヒドロ キシスチレンはアルカリ現像液に溶解するため、ポシ型 のレジストパターンが得られる。

【0005】酸発生反応は1つの光子の作用により最大 1つの反応しか起きないが、t-BOC分解反応では1 つの酸は多くの反応に寄与できるため、化学増幅反応と 呼ばれている。これらのレジストを用いた従来のレジス トプロセスを図3、4に示す。まず、半導体基板10の 表面を疎水性にするために蒸気圧の高いヘキサメチルジ シラザン (HMDS) などのシランカップリング剤によ

【0006】次に、回転塗布法を用いてレジスト11を 半導体基板10上に塗布する。塗布した状態のレジスト 11中には多くの溶媒が残留しており、膜の自由体積が 大きく緻密さに劣っているため、現像液に対する溶解速 度が大きくかつ不安定な状態にある。このため、熱エネ ルギーによりレジスト11中の残留溶媒を揮発させると 同時に半導体基板 10 との密着性も高め、更にレジスト 特性を安定させるためにレジスト11を塗布した後にプ リベークを行う。

【0007】次に、図3(a)に示すように、紫外線や 電子線またはX線などの露光光12を用いた装置により 露光する。この後、露光後ベーク(PEB)により、熱 エネルギーを与え露光によりレジスト11膜中に生じた 酸を触媒として反応させる。との酸触媒反応は通常、レ ジスト11がネガ型であれば架橋反応、ポジ型であれば 溶解抑止部分の分解反応となる。

【0008】次に、図3(b)に示すように、テトラメ チルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) など の有機アルカリ水溶液を用いた現像液13を半導体基板 10上に盛り静止して現像を行う。これにより、紫外 線、X線、電子線等を吸収し、化学的に変化したレジス ト11の現像液13に対する溶解速度の差を利用して不 要部分を溶出してレジストパターン11を形成する事が できる。

【0009】との現像の後に引き続き行われるリンス工 程(図3(c)参照)は、リンス液14によりレジスト 11中の現像液13を洗浄し、レジスト11の現像溶解 反応を停止させる役割をもっている。ここで使用される リンス液14は、通常、純水が用いられる。最後に、レ post-exposure baking)中にとの 50 ジスト11中または表面に残留した現像液13やリンス

10

3

液14を揮発・除去し、エッチングマスクパターンとしての耐性向上、下地界面との接着性強化などのために100℃~140℃の間でポストベークを行う。

【0010】しかしながら、最近、このリンス工程後に図4(b)に示すような微細パターンの倒れや曲がりが発生する。この現象は、レジストパターン11の高さと線幅の比、すなわち、アスペクト比に依存し、例えば、0.2μmライン&スペースの場合、アスペクト比が5を越えるとレジストパターンの倒れや曲がりが発生する。更にパターンが微細になると、より小さいアスペクト比でもレジストパターン11の倒れや曲がりが発生する。また、パターン倒れは、レジスト11の種類やリソグラフィーの露光方式には依存せずいずれの場合でも起こることから、微細化が進むにつれ重大且つ切実な問題となっている。

【0011】 このレジストパターン11の倒れや曲がりの原因は、図4(a) に示すようにレジストパターン11間に残っているリンス液14が、リンス乾燥時にレジストパターン11間で表面張力17が発生したために起こる。

#### [0012]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を改良し、特に、化学増幅型レジストを用いたレジストプロセスにおいて、現像後に架橋剤を用いた架橋剤水溶液処理を行い処理中に加熱させることによりレジストバターン中に熱架橋剤を浸透させ、レジスト中で熱架橋反応を起こしてレジストバターンの強度を高め、リンス液の表面張力によるレジストバターンの倒れや曲がりなどを防止し、良好なレジストバターンを形成する新規なレジストバターンの形成方法を提供するものである。

#### [0013]

【課題を解決するための手段】本発明は上記した目的を 達成するため、基本的には、以下に記載されたような技 術構成を採用するものである。即ち、本発明に係わるレ ジストパターンの形成方法の第 1 態様は、レジストを露 光し、このレジストを現像した後、現像液をリンスする と共に乾燥させるレジストパターンの形成方法におい て、前記現像後リンス処理を行うことなく架橋材水溶液 処理を行い、処理中加熱することを特徴とするものであ り、又、第2態様は、前記加熱するととで、前記レジス トに熱架橋反応をおこすことを特徴とするものであり、 又、第3態様は、前記架橋材は、エポキシ化合物を用い たものであることを特徴とするものであり、又、第4態 様は、前記架橋材は、ヘキサメチロールメラミンを用い たものであることを特徴とするものであり、又、第5態 様は、化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの 形成方法において、前記レジストを現像する第1の工程 と、現像後リンス処理を行うことなく架橋材水溶液処理 を行う第2の工程と、リンス処理及び乾燥を行う第3の 工程と、を含むことを特徴とするものである。 【0014】又、第6態様は、前記第2の工程では、架 橋材を加熱することを特徴とするものである。

#### [0015]

【発明の実施の形態】本発明に係るレジストバターンの 形成方法は、化学増幅型レジスト11を用いたレジスト プロセスにおいて、現像後リンス処理を行わずに、架橋 剤15を用いた架橋剤水溶液処理を行うと共に処理中に 加熱し、最後にリンス処理及び乾燥を行うレジストバタ ーン形成方法にある。

【0016】図1及び図2に本発明のレジストパターン形成方法を示す。本発明のレジストパターン形成方法は、レジストパターン11中に架橋剤15を浸透させ加熱することによりレジスト11中で熱架橋反応を起こして、レジストパターン11の強度を高めるものである。従って、リンス乾燥時に発生するリンス液14の表面張力17によるレジストパターン11の倒れや曲がりなどを防止し、良好なレジストパターン11を形成することができる。また、アスペクト比の高いレジストパターン11の形成も可能となる。

#### [0017]

【実施例】以下に、本発明に係わるレジストパターンの 形成方法の具体例を図面を参照しながら詳細に説明す る。

(第1の具体例)図1は、本発明に係わるレジストパターンの形成方法の具体例の構造を示す図であって、これらの図には、レジスト11を露光し、このレジスト11を現像した後、現像被13をリンスすると共に乾燥させるレジストパターンの形成方法において、前記現像後リンス処理を行うことなく架橋材水溶液処理を行い、処理中加熱するレジストパターンの形成方法が示されている。

【0018】以下に、本発明を更に詳細に説明する。はじめに、半導体基板10の表面を疎水性にするために蒸気圧の高いヘキサメチルジシラザン(HMDS)等のシランカップリング剤によって表面処理を行う。次に、回転塗布法を用いてレジスト11を半導体基板10上に塗布する。塗布した状態のレジスト11中には多くの溶媒が残留しており、膜の自由体積が大きく緻密さに劣っているため、現像液に対する溶解速度が大きくかつ不安定な状態にある。このため、熱エネルギーによりレジスト11中の残留溶媒を揮発させると同時に半導体基板10との密着性も高め、更にレジスト特性を安定させるためにレジストを塗布した後に90℃から110℃の間でプリベークを行う。

【0019】次に、図1(a)に示すように、紫外線や電子線またはX線などの露光光12を用いた装置により露光する。この後、90℃から120℃の間で露光後ベーク(PEB)を行うことにより、熱エネルギーを与え露光によってレジスト11膜中に生じた酸を触媒として

反応させる。次に、図1(b)に示すように、テトラメ チルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) など の有機アルカリ水溶液を2.38wt%とした現像液1 3を半導体基板10上に盛り、60~120秒の間静止 して現像を行う。これにより、紫外線、X線、電子線等 を吸収し、化学的に変化したレジスト11の現像液13 に対する溶解速度の差を利用して不要部分を溶出してレ ジストパターン11を形成する。

【0020】次に、図1(c)に示すように、リンス処 理を行うことなく、架橋削15としてエポキシ化合物を 10 きる。 用いた架橋剤水溶液16を半導体基板10上に盛り12 0秒以上静止させ同時に70℃~90℃以上で熱処理を 行う。とれにより、架橋剤15がレジスト11中にしみ 込み、熱エネルギーを与えることによってレジスト11 中で熱架橋反応が起こり、レジスト11中のベース樹脂 を架橋させレジストパターン11の強度を高めることが できる。

【0021】 この後、図2(a) に示すように、純水を 用いたリンス液14でレジスト11中の架橋剤水溶液1 6を洗浄し乾燥させる。すると、図2(b)に示すよう 20 ンの形成も可能となる。 に、リンス乾燥時にレジストパターン11間に残ってい るリンス液14の表面張力17が発生してもレジストパ ターン11の強度が増加しているため、レジストパター ン11の倒れや曲がりなどは起こらない。

【0022】最後に、レジスト11中または表面に残留 した現像液13やリンス液14などを揮発及び除去し、 エッチングマスクパターンとしての耐性向上、下地界面 との接着性強化などのために100℃~140℃の間で ポストベークを行う。 これにより、 図2 (c) のように 良好なレジストパターン11が得られる。また、アスペ 30 クト比が高いレジストバターン11も同様に得ることが できる。

【0023】 (第2の具体例) 次に、本発明の第2の具 体例について説明する。はじめに、第1の具体例と同様 に、半導体基板 10の表面処理、レジスト11の塗布、 プリベークを行った後、露光及び現像を行い、レジスト パターン11を形成する。

【0024】次に、架橋剤15としてヘキサメチロール メラミンを用いた架橋剤水溶液16を半導体基板11上 に盛り、120秒以上静止させ同時に130℃以上で熱 40 17 表面張力

処理を行う。これにより、前記具体例と同様に、架橋剤 15がレジスト11中にしみ込み、熱エネルギーを与え るととによってレジスト11中で熱架橋反応が起とり、 レジスト11中のベース樹脂を架橋させ、レジストパタ ーン11の強度を高めることができる。

【0025】との後、リンス液14処理及び乾燥を行 い、最後にポストベークを行うことで、前記具体例と同 様に良好なレジストパターン11が得られる。また、ア スペクト比が高いレジストパターン11も得ることがで

#### [0026]

【発明の効果】本発明に係わるレジストパターンの形成 方法は、現像後にリンス処理を行わずに架橋剤水溶液処 理を行い、処理中に加熱させることによりレジスト中に 架橋剤を浸透させ、熱架橋反応を起とすように構成した ので、化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの 強度を高めることができ、その結果、レジストパターン の倒れや曲がりが起こらない。

【0027】また、アスペクト比の高いレジストパター

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化学増幅型レジストを用いたレジスト バターン形成方法を説明するための各工程での断面図で

【図2】図1に続く各工程での断面図である。

【図3】従来技術によるレジストパターン形成方法を説 明するための断面図である。

【図4】図3に続く各工程での断面図である。

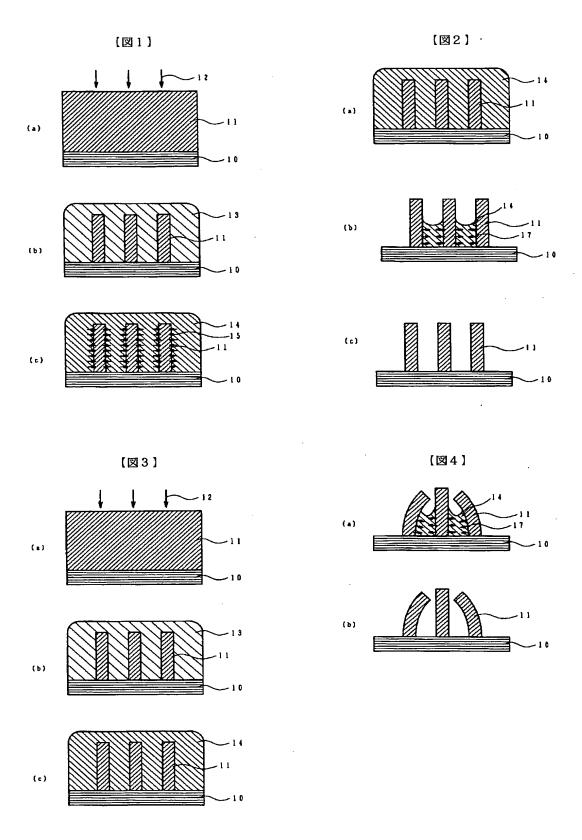
【図5】代表的なポジ型の化学増幅型レジストの反応機 構を説明するための図である。

#### 【符号の説明】

#### 10 半導体基板

11 レジスト(化学増幅型レジスト)及びレジストパ

- 12 露光光
- 13 現像液
- 14 リンス液
- 15 架橋剤
- 16 架橋剤水溶液



【図5】

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04

AC05 AC06 AD03 BG00 CC17

EA01 EA05 FA01 FA09 FA16

FA29 FA31

2H096 AA25 BA11 CA02 CA14 DA01

EA03 EA06 EA07 GA09 HA01

JA01

5F046 AA05 BA03 HA01 JA04 KA01

LA03

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.